

Theoretical study of intermolecular proton transfer
using diabatic potential

透熱ポテンシャルを用いた分子間プロトン移動の
理論的研究

金沢大学大学院自然科学研究科

物質化学専攻

氏 名 堀 優太

【 Abstract 】

Potential energy surface (PES) is an important theoretical approach for understanding proton transfer (PT) reactions. In this work, a simple PES construction method using diabatic picture and analytical method using the PES for intermolecular PT were discussed. Assuming two-state valence bond electronic wavefunctions corresponding to reactant (RS) and product states (PS) as a diabatic basis, the PES reproducing adiabatic PES was obtained using Morse potential as the diabatic potentials. In addition, PT rate constants were estimated using time-correlation functions and they were in good agreement with the reference values. This approach was applied to PT for a proton-conductive material, of which results showed the proton-conductive path. Therefore, it is concluded that an analytical approach to various PT using diabatic PES is developed.

学位論文要旨

【 序論 】

化学反応は理論的にはポテンシャルエネルギー曲面(PES)上の力学として取り扱うことができる。特に断熱 PES は、ある原子核配置に対する原子間の相互作用を表し、単に反応の始原系(RS)や遷移状態(TS)、生成系(PS)などの局所構造だけでなく、反応中で起こるあらゆる構造変化に関するエネルギー地形として与えられる。また、実際の計算では Born-Oppenheimer 近似に基づき、反応に関わるあらゆる核配置に対して量子化学計算を行うことによって得られる。PES が得られれば種々の解析により、反応経路の特定や反応速度定数の算出、反応分子の内部自由度の役割、同位体効果などを解明し、反応機構の詳細を明らかにすることができる。

このように PES には化学反応のあらゆる情報が含まれているが、PES は原子数 N に対して $3N - 6$ 次元の自由度を持つため、その全ての情報を取り出すことができるのは数原子からなる分子系に限られる。さらに、化学反応の基礎過程であるプロトン移動(PT)は核の量子性が顕在化するため、その解析を困難なものとしている。量子性を考慮した PT の厳密な理論解析を行うには、一般的には PES 上での量子力学に基づく運動方程式、すなわち量子ダイナミクスシミュレーションを行う必要となる。しかし、その解析に必要となる最適なポテンシャルの関数形や波動関数がわからないなどの理由により、未だに PT 反応を理解するための理論的解析手法の確立には至っていない。このような問題を解決するためには、より基礎的な理論概念の導入に立ち戻り、効率的な PES の作成およびその解析法の検討が必要である。そこで、従来用いられている断熱 PES ではなく透熱 PES に注目した。

透熱 PES は断熱 PES とは違い、量子化学計算からは一意的には決定することができないため、あまり使われていない。しかし、透熱 PES は反応系に関与する化学結合状態を仮定した原子価結合(VB)波動関数を導入することによって作成することができるため、PES 作成に必要なポテンシャル関数を容易に設定することができる。また透熱 PES は、化学結合描像に基づいたアプローチであるので、化学反応を化学結合の切断と生成過程と捉える化学者の考えに根差した理論として

捉えやすい。

そこで、本研究では分子間 PT 反応に対する透熱 PES の作成法と量子ダイナミクスシミュレーションを用いた解析法の検討を行った。さらに本手法の実在系への適用を目指し、プロトン伝導物質中の分子間 PT 反応の解析を試みた。また、より詳細な反応解析手法の確立を目指すために、電子とプロトン移動が同時に起こるヒドリド移動反応に対して断熱 PES を用いた解析を行った。

【透熱 PES 作成法の検討】

透熱 PES は VB 波動関数を導入することによって作成することができるため、本研究では RS と PS に対応した 2 状態の化学結合を仮定した。この時、透熱 PES は 2×2 の行列 \mathbf{V}^{di} で表現することができ、その対角成分である V_{11}^{di} と V_{22}^{di} として RS と PS の振動状態を記述する Morse ポテンシャルを用いた。一方で非対角要素 V_{12}^{di} はプロトン移動を引き起こす相互作用と考え、それを確率過程として捉えることにより Gauss 関数を用いた。さらに断熱表示と透熱表示がユニタリー変換によって結び付けられることを利用することによって、量子化学計算によって得られた断熱 PES と、各透熱ポテンシャル関数 ($V_{11}^{\text{di}}, V_{22}^{\text{di}}, V_{12}^{\text{di}}$) を比較することにより最適なポテンシャルパラメータを求めた。

Fig.1 に一例として、イミダゾールとアンモニア間 ($\text{ImH}^+ - \text{Am}$) の PT 反応に対して得られた透熱 PES の結果を示す。Fig.1 より分子間 PT を Morse ポテンシャルである $V_{11}^{\text{di}}, V_{22}^{\text{di}}$ と Gauss 関数である V_{12}^{di} によって分解可能であることがわかった。また、断熱表示と透熱表示の変換関係を利用し、得られた透熱 PES と量子化学計算により得られた断熱 PES を比較すると、各 PES は概ね一致しており本手法の妥当性を確認した。本手法では Morse ポテンシャルと Gauss 関数の性質を上手く利用することにより、PES 作成における計算時間をおよそ 1/10 削減することができ、大規模分子系の PT の PES が作成可能であることが示唆された。

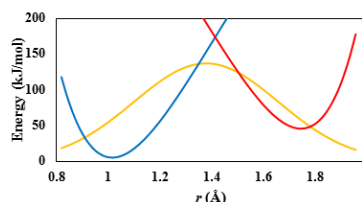


Fig.1: $\text{ImH}^+ - \text{Am}$ において得られた透熱 PES (V_{11}^{di} : 青, V_{22}^{di} : 赤, V_{12}^{di} : 黄)。

【量子ダイナミクスシミュレーションによる PT 反応の解析】

次に、透熱 PES 上の量子ダイナミクスシミュレーションに基づいた PT の反応解析手法の検討を行った。本研究では RS と PS に対応した波動関数を用いて、量子力学に基づいた反応の時間相関関数を計算することにより PT 反応の速度定数の算出を行った。Fig.2 にその概念図を示す。この時、RS と PS の波動関数として各状態に対応した Morse ポテンシャルの固有関数を用いることができるため、透熱描像を用いることにより、計算で用いる波動関数を一意的に決定可能となった。

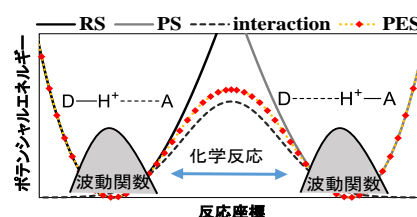


Fig.2: 透熱 PES 上の量子ダイナミクス計算の概略図。

本手法を用いて、(a)水分子二量体 ($\text{WaH}^+ - \text{Wat}$), (b)アンモニア分子二量体 ($\text{AmH}^+ - \text{Am}$), (c)水-アンモニア分子 ($\text{AmH}^+ - \text{Wat}$) 間の PT 反応の速度定数の算出を行った。ここでは、 $V_{11}^{\text{di}}, V_{22}^{\text{di}}$ として Morse ポテンシャルを使用し、一方でより正確な PES の作成を行うために V_{12}^{di} として多項式を使用した。Table 1 に得られた速度定数の結果を示す。得られた速度定数は各 reference とほぼ一致

する値となった。本手法では、波動関数として Morse ポテンシャルの解析解を用いることで、時間相関関数を効率的に求めることができ、時間発展による波束の崩壊などの問題点に注意する必要もなく、従来用いられている遷移状態理論の適用が困難な様々な分子系に対しても、簡便に量子ダイナミクスに基づく速度定数の算出を行うことができることが実証された。

Table 1: Proton transfer rate constants and correlation times using quantum dynamics at 298 K.

	(a) WatH ⁺ -Wat	(b) AmH ⁺ -Am	(c) AmH ⁺ -Wat	
			forward	Reverse
<i>R</i> value (Å)	2.39	2.69	3.03	
Rate constant (s ⁻¹)	5.56×10^{13}	1.26×10^{14}	4.64×10^{13}	7.97×10^{13}
Correlation time (fs)	18.0	7.94	21.6	12.5
Reference (s ⁻¹)	$3.0 - 6.0 \times 10^{13}$	2.27×10^{14}	$5.0 - 10.0 \times 10^{13}$	

【プロトン伝導物質中の PT 反応の解析】

本研究で開発した透熱 PES の構築およびその解析手法は簡便であり、大規模分子系を含む様々な PT 反応系に対して適用可能であることが示唆された。そこで、本手法をプロトン伝導物質中の PT 反応への適用を試みた。

本研究では、プロトン伝導物質としてコハク酸イミダゾリウム(Im-Suc)結晶を取り上げた。Im-Suc は結晶でありながら $1 \times 10^{-3} - 10^{-1} (\text{S m}^{-1})$ の比較的高いプロトン伝導性を示すことが報告させている^[1]。これまでに X 線回折測定によりその結晶構造が調べられており (Fig.3), 特に [100] 軸と [14-9] 軸に沿ったイミダゾールとコハク酸の水素結合ネットワーク上のプロトン伝導経路が存在することが報告させている^[1]。プロトン伝導機構は水素結合ネットワーク上の分子間 PT 反応とネットワークの再編成を伴う Grotthuss 型機構が考えられている。またこれまでに、固体 NMR 測定により Im-Suc 内のイミダゾールの分子運動が調べられており、イミダゾールの分子運動とプロトン伝導性が関係づけられているが^[2], 分子間 PT 反応に関する知見はない。

そこで、本研究で開発した手法をイミダゾールとコハク酸間(N...O)およびコハク酸とコハク酸(O...O)間の分子間 PT 反応へと適用することにより、各 PT の速度定数の算出を行った。PES の計算には ONIOM 法用い、注目している分子は DFT 法によって取扱い、その他の分子の影響は半経験的手法である AM1 法によって取り扱った。

Table 2 に各 PT の速度定数の結果を示す。各 PT の相関時間は 10-15 fs 程度であり、イミダゾールの分子運動に比べて速いことから、プロトン伝導の律速ではないことがわかる。一方で、N...O 間の速度定数 $k(\text{N} \dots \text{O})$ に対する O...O 間の速度定数

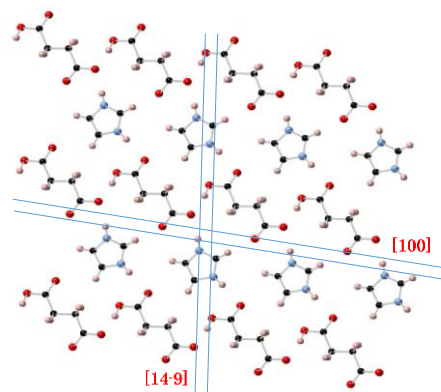


Fig.3: Im-Suc の結晶構造^[1]。プロトン伝導経路をそれぞれ示す。

Table 2: Proton transfer rate constants between nitrogen and oxygen (N...O) and oxygen and oxygen (O...O) using quantum dynamics at 298 K for Im-Suc.

	N...O	O...O
Rate constant (s ⁻¹)	9.88×10^{13}	6.60×10^{13}
Correlation time (fs)	10.13	15.14

$k(0 \dots 0)$ の比 $k(N \dots 0)/k(0 \dots 0)$ がおおよそ 1.5 であることから、 $N \dots 0$ 間の PT の方が $0 \dots 0$ 間の PT に比べて 1.5 倍程度起こりやすいことがわかった。

結晶構造(Fig.3)より、[100]軸のプロトン伝導経路が $N \dots 0$ 間のみのPTを介するのに対し、[14-9]軸に沿ったプロトン伝導経路は $N \dots 0$ 間と $0 \dots 0$ 間のPTを伴うことがわかっている。したがって、Table 2の結果よりPTの速度定数の観点からは[100]軸のプロトン伝導経路の方が、プロトン伝導が起こりやすいことがわかった。

以上より、固体 NMR 測定によって得られた結果も考慮すると、Im-Suc のプロトン伝導は[100]軸に沿った分子間 PT 反応とイミダゾールの分子運動により引き起こされていると考えられる。

【ヒドリド移動の反応解析】

最後に、詳細な反応解析手法の確立を目指すために、電子とプロトン移動が同時に起こるヒドリド(HT)移動反応に対して断熱 PES を用いた解析を行った。本研究ではヒドリド還元反応中の HT に注目した。ヒドリド還元の反応機構の理解は、生体内の機能発現機構の解明や有機合成における反応設計・制御につながることから多くの研究がさせている。しかし、そのキープロセスである HT は、2 電子と 1 プロトンを有するため、その移動機構は複雑であり実験的に観測するのは困難となる。

本研究ではヒドリド還元試薬である LiAlH_4 と LiBH_4 によるホルムアルデヒド還元中の HT について、断熱 PES に基づく反応経路(IRC)を密度汎関数(DFT)計算により求め、IRC 上の構造変化、溶媒効果、電荷移動プロセスを調べた。計算の結果、両試薬による HT 中の構造は、エネルギーと TS の構造を関連付ける Hammond 仮説によって説明できることがわかり、各 TS 構造から HT 反応の律速段階が明らかとなった。また電荷密度解析により両反応は THF 溶媒には依存しない、以下のような同じ HT 機構であることがわかった：(1)カルボニル炭素への 1 電子移動、(2)架橋構造の形成 (X-H-C ; $\text{X} = \text{Al or B}$) (3)電子移動を伴う水素の移動、(4)水素移動とともに X-H-C を介する電子移動。

これらの知見は従来の有機電子論では捉えることができない反応過程であり、量子化学計算による解析の重要性を与えると共に、反応中の動的な電荷密度の変化が反応機構の理解に重要な知見を与えることが示唆された。従って、詳細な反応機構の理論的解析を行うためには、PES 上の電荷密度も考慮することが必要になると結論付けられる。

【 結論 】

本研究では分子間 PT 反応に対する透熱 PES の作成法と量子力学に基づいた解析法の検討を行った。様々な PT 反応系をその重要な化学結合である RS と PS の 2 状態を考慮した透熱 PES を用いることにより、効率的に PES の作成を行うことができた。さらに、透熱描像の利点を活かすことにより、必要最低限の波動関数のみを用いた量子論に基づく速度定数の算出を行うことができた。本手法は簡便であり、巨大分子系を含む様々な PT 反応系に適用可能であり、実際にプロトン伝導物質中の PT 反応中への適用により、PT の観点から伝導機構に関する知見が得られた。

【 参考文献 】

[1] K. Pogorzelec-Glaser, et. al., *J. Power Sources*, **173**, 800–805, (2007). [2] T. Umiyama, et al., *Chem. Lett.*, **42**, 1323–1325, (2013).

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

Theoretical study of intermolecular proton transfer using diabatic potential透熱ポテンシャルを用いた分子間プロトン移動の理論的研究2. 論文提出者 (1) 所 属 物質化学 専攻(2) 氏 名 堀 優太

3. 審査結果の要旨（600～650字）

本審査委員会は、提出された学位論文に対して個別審査を行った後、平成29年1月13日の予備審査と平成29年2月3日の学位論文公聴会の結果を踏まえ、同日に開催された論文審査委員会において協議し、以下の様に判定した。

プロトン移動反応は、基礎的な化学反応のみならず、生体内においても重要な反応機構の一つであるにも関わらず、その詳細は極めて不明な点が多い。これはプロトンの量子性が反応全体に影響するためであり、化学反応におけるプロトン移動を体系的に説明付ける新たな理論構築が望まれている。本論文では、分子間プロトン移動に対する透熱ポテンシャルエネルギー曲面の作成およびその解析法に注目し、プロトン移動反応に対して、始原系と生成系に対応した二状態の原子価結合波動関数を仮定することにより、様々なモデルプロトン移動反応系に対して透熱ポテンシャル描像が適用可能であることを解明した。得られたポテンシャルエネルギー曲面上に対して始原系と生成系に対応した波動関数を用いることにより、量子論に基づいたプロトン移動反応の速度定数を算出した。本手法は簡便であり、実際にプロトン伝導物質中のプロトン移動反応の速度定数の算出に成功し、大規模分子系への適用が可能であることを示唆した。この結果はプロトン移動反応における基礎理論構築の発展に大きく寄与するものであり、理論化学分野の新たな成果となる業績である。よって本論文は博士（理学）の学位に値するものであると判断した。

4. 審査結果 (1) 判 定（いずれかに○印） 合 格 ・ 不合格(2) 授与学位 博 士（理 学）